

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

First Hit

Generate Collection

Print

L5: Entry 27 of 36

File: JPAB

Nov 24, 1998

PUB-NO: JP410310881A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10310881 A

TITLE: METHOD FOR ETCHING COPPER-BASE METALLIC MATERIAL

PUBN-DATE: November 24, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SERINO, HIDEO

TAKAHASHI, MITSUO

KIYOTA, MASARU

TANAKA, YOSHIO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOPPAN PRINTING CO. LTD.

NIPPON RIIRONAAL KK

MERUTETSUKUSU KK

APPL-NO: JP09121066

APPL-DATE: May 12, 1997

INT-CL (IPC): C23 F 1/00; C25 F 3/14; H01 B 1/22; H01 L 23/50; H05 K 3/06

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure satisfactory adhesion for an etching resist and to form a fine pattern with a smooth circuit edge by connecting a copper-base metallic material to an anode, roughening the surface of the material by electrolysis in an acid soln., selectively forming the etching resist on the roughened surface and etching the exposed surface.

SOLUTION: The acid soln. contains an inorg. acid, preferably sulfuric acid, an org. acid, preferably methanesulfonic acid or acetic acid or a mixture of them and a copper salt. The pref. concn. of the acid is 75-125 g/l. The copper salt is preferably a copper alkanesulfonate, a copper alkanolsulfonate, copper sulfate, copper chloride, copper formate or copper acetate and the pref. concn. of the copper salt is 60-80 g/l. Continuous filtration is carried out during electrolysis with a cartridge of 0.5-10 µm mesh preferably at 1-5 turnover/hr rate of filtration.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

First HitEnd of Result Set

Generate Collection

Print

L7: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 24, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-065073

DERWENT-WEEK: 199907

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper@ metal etching method for printed circuit - involves roughening surface of metal by electrolysis on which etching resist is formed selectively and etching exposed surfaces

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

LEARONAL JAPAN INC

LEARN

MERUTEX KK

MERUN

TOPPAN PRINTING CO LTD

TOPP

PRIORITY-DATA: 1997JP-0121066 (May 12, 1997)

Search Selected

Search ALL

Clear

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 10310881 A

November 24, 1998

005

C23F001/00

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 10310881A

May 12, 1997

1997JP-0121066

INT-CL (IPC): C23 F 1/00; C25 F 3/14; H01 B 1/22; H01 L 23/50; H05 K 3/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10310881A

## BASIC-ABSTRACT:

The method involves performing the electrolysis of copper type metal in an acid solution by anodizing it. The surface of the material is roughened by the electrolytic surface roughening process. In a resist formation process an etching resist is formed selectively on the roughened surface. After completion of resist formation process the etching process is performed to etch the surface of the copper surface exposed between the etching resists.

ADVANTAGE - Produces improved adhesion between metal surface and etching resist since roughening of surface is performed by electrolysis. Enables to form smooth wiring edge part during etching.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

h e b b g e e f c e h

e ge

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 14:43:29 ON 16 JAN 2004  
 USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.  
 PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.  
 COPYRIGHT (C) 2004 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS)

Copyright of the articles to which records in this database refer is held by the publishers listed in the PUBLISHER (PB) field (available for records published or updated in Chemical Abstracts after December 26, 1996), unless otherwise indicated in the original publications. The CA Lexicon is the copyrighted intellectual property of the American Chemical Society and is provided to assist you in searching databases on STN. Any dissemination, distribution, copying, or storing of this information, without the prior written consent of CAS, is strictly prohibited.

FILE COVERS 1907 - 16 Jan 2004 VOL 140 ISS 4  
 FILE LAST UPDATED: 15 Jan 2004 (20040115/ED)

This file contains CAS Registry Numbers for easy and accurate substance identification.

=> s jp10310881/pn  
 L1 1 JP10310881/PN

=> d all

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

Full Text  References

AN 1998:758813 CAPLUS  
 DN 130:6343  
 ED Entered STN: 03 Dec 1998  
 TI Surface roughening in etching of copper-based metallic materials  
 IN Serino, Hideo; Takahashi, Mitsuo; Kiyota, Masaru; Tanaka, Yoshio  
 PA Toppan Printing Co., Ltd., Japan; Learonal Japan, Inc.; Meltex K. K.  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C23F001-00  
 ICS C25F003-14; H01B001-22; H01L023-50; H05K003-06  
 CC 56-6 (Nonferrous Metals and Alloys)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10310881	A2	19981124	JP 1997-121066	19970512 <--
PRAI	JP 1997-121066		19970512		

AB Claimed etching process involves following steps; electrolytic treatment by contacting Cu-based metallic materials with anodes in acidic solns. for surface roughening; selective resist formation on the roughened surfaces; and etching of exposed surfaces. The resist has good adhesion with the metallic materials and the method is esp. suitable for manuf. of printed circuit boards.

ST etching copper material electrolytic surface roughening; resist formation copper acid surface roughening

IT Printed circuit boards  
 (electrolytic surface roughening of copper material in acidic solns.)

for adhesion of resist in etching circuit boards)

IT Etching  
(electrolytic surface roughening of copper material in acidic solns.  
for adhesion of resist in etching process)

IT 75-75-2, Methanesulfonic acid 7664-93-9, Sulfuric acid, uses  
7758-98-7, Copper sulfate, uses  
RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
(electrolytic surface roughening of copper material in acidic solns.  
for adhesion of resist in etching process)

IT 7440-50-8, Copper, processes  
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process)  
(electrolytic surface roughening of copper material in acidic solns.  
for adhesion of resist in etching process)

=> s de4338148/pn

L2 1 DE4338148/PN

=> d all

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

Full Text      Citings  
References

AN 1995:606913 CAPLUS  
DN 122:324893  
ED Entered STN: 14 Jun 1995  
TI Aqueous alkanesulfonic acid bath for electroplating of copper  
IN Dahms, Wolfgang; Wunderlich, Christian  
PA Atotech Deutschland GmbH, Germany  
SO Ger. Offen., 8 pp.  
CODEN: GWXXBX  
DT Patent  
LA German  
IC ICM C25D003-38  
ICS H05K003-06  
CC 72-8 (Electrochemistry)  
Section cross-reference(s): 56, 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>DE 4338148</u>	A1	19950511	<u>DE 1993-4338148</u>	19931104 <--
	<u>DE 4338148</u>	C2	19970130		
PRAI	<u>DE 1993-4338148</u>		19931104		

AB An aq. alkanesulfonic acid, preferably methanesulfonic acid, contg. a Cu salt is described for electrodeposition of uniformly mat and bright Cu plates with high refractive indexes, which can be coated with adherent resists to produce Cu electroplated circuit boards. To attain the required properties of the Cu electroplates, different org. S-contg. compds. are added, esp. sulfonates of alkali metals, alk. earths and ammonium. In an example, the bath may contain Cu methanesulfonate, methanesulfonic acid, 3-(amidinothio)propane-1-sulfonic acid betaine, and Na n-octyl sulfate. The electroplating can be conducted at pH <1.5, temp. (preferably) 15-50°, and cd. (preferably) 2-7 A/dm<sup>2</sup>.

ST aq alkanesulfonic acid bath copper electroplating; printed circuit board prodn copper electroplating

IT Electrodeposition and Electroplating  
(alkanesulfonic acid aq. bath for electroplating of copper for circuit board prodn.)

IT Electric circuits  
(printed, alkanesulfonic acid aq. bath for electroplating of copper for

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310881

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 2 3 F 1/00	1 0 2	C 2 3 F 1/00 1 0 2
C 2 5 F 3/14		C 2 5 F 3/14
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22 Z
H 0 1 L 23/50		H 0 1 L 23/50 A
H 0 5 K 3/06		H 0 5 K 3/06 B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-121066

(22) 出願日 平成9年(1997)5月12日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) 出願人 591138566

日本リーロナール株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目14番5号

(71) 出願人 593174641

メルテックス株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目14番5号

(72) 発明者 芹野 日出夫

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅系金属材料のエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、レジストと銅系金属材料表面との十分な密着性を有し、且つ配線端部の滑らかな微細パターン形成の実現を図る。

【解決手段】 陽極に接続された銅系金属材料を酸溶液中で電解処理して溶解させ、銅系金属材料の表面を粗化する工程と、粗化された表面上にエッチングレジストを選択的に形成する工程と、選択的に形成されたエッチングレジストの間から露出する銅系金属材料の表面をエッチングする工程とを含んでいる銅系金属材料のエッチング方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極に接続された銅系金属材料を酸溶液中で電解処理して溶解させ、前記銅系金属材料の表面を粗化させる表面粗化工程と、

前記表面粗化工程により粗化された表面上にエッチングレジストを選択的に形成するレジスト形成工程と、

前記レジスト形成工程の完了後、前記エッチングレジストの間から露出した銅系金属材料の表面をエッチングするエッチング工程とを含んでいることを特徴とする銅系金属材料のエッチング方法。

【請求項2】前記酸溶液は、無機酸、有機酸又はその混合溶液と、無機酸又は有機酸の銅塩とを含有したことを特徴とする請求項1に記載の銅系金属材料のエッチング方法。

【請求項3】前記酸溶液は、硫酸及び硫酸銅を含有したことを特徴とする請求項1に記載の銅系金属材料のエッチング方法。

【請求項4】前記酸溶液は、メタンスルホン酸及び硫酸銅を含有したことを特徴とする請求項1に記載の銅系金属材料のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅系金属材料のエッチング方法に係り、特に、銅系金属材料を用いたプリント配線板やリードフレームの製造に適用可能な銅系金属材料のエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、種々の製品には半導体装置が搭載されており、この半導体装置には微細パターンを有するプリント配線板やファインピッチのリードフレーム等の構成部品が使用されている。

【0003】この種の構成部品は、通常、銅、銅合金等からなる銅系金属材料の表面が粗化処理された後、この表面上にエッチングレジストが選択的に銅系金属材料を露出させるように形成され、露出された銅系金属材料がエッチング除去されることにより、所望の回路パターンを有して形成されている。

【0004】このようなエッチング方法では、銅系金属材料とエッチングレジストとの高い密着性が必要であり、具体的には例えば特開平3-26077号公報に開示されるように密着性の向上が図られている。すなわち、係るエッチング方法は、銅系金属材料の表面に銅の酸化皮膜を形成してエッチングレジストとの密着性の向上を図ることにより、エッチングレジストと銅系金属材料の間へのエッチング液の侵入を防止可能とし、微細なパターンでも鮮明に形成可能としたものである。ここで、銅の酸化被膜としては、酸化第一銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 又は酸化第二銅 ( $\text{CuO}$ ) が用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、以上の、

ような銅系金属材料のエッチング方法では、銅の酸化皮膜をエッチングレジストとの間に介在させたため、エッチングレジスト下の銅の酸化皮膜が部分的にエッチングされ、回路パターン上の配線の端部を不規則に損傷させる問題がある。また、これに伴い、高精度な微細パターンの形成が困難となる問題がある。この問題は、一層基板の場合でも顕在化するが、多層基板の場合、さらにスルーホール輪郭不良が現れるため、より一層顕著となる。

10 【0006】本発明は上記実情を考慮してなされたもので、レジストと銅系金属材料表面との十分な密着性を有し、且つ滑らかな配線端部をもつ微細パターンを形成し得る銅系金属材料のエッチング方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に対応する発明は、陽極に接続された銅系金属材料を酸溶液中で電解処理して溶解させ、銅系金属材料の表面を粗化させる表面粗化工程と、表面粗化工程により粗化された表面上にエッチングレジストを選択的に形成するレジスト形成工程と、レジスト形成工程の完了後、エッチングレジストの間から露出した銅系金属材料の表面をエッチングするエッチング工程とを含んでいる銅系金属材料のエッチング方法である。

【0008】また、請求項2に対応する発明は、請求項1に対応する酸溶液としては、無機酸、有機酸又はその混合溶液と、無機酸又は有機酸の銅塩とを含有した銅系金属材料のエッチング方法である。

【0009】さらに、請求項3に対応する発明は、請求項1に対応する酸溶液が硫酸及び硫酸銅を含有した銅系金属材料のエッチング方法である。また、請求項4に対応する発明は、請求項1に対応する酸溶液がメタンスルホン酸及び硫酸銅を含有した銅系金属材料のエッチング方法である。

(補足説明)次に、以上のような本発明について補足的に説明する。始めに酸溶液(電解液)について詳しく述べる。

【0010】無機酸としては、硫酸、硝酸、塩酸又はリン酸、あるいはこれらの2種以上の混合液が使用可能となっている。有機酸としては、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸、グリシン、アラニン、アスパラギン酸等のアミノ酸等、あるいはこれらの2種以上の混合液が使用可能となっている。

【0011】また、酸溶液としては、これらの無機酸及び有機酸を適宜混合して用いてもよい。好ましい組合せとして、例えば無機酸として硫酸、有機酸としてはメタンスルホン酸である。また、例えば無機酸として硫酸、有機酸としては酢酸である。

【0012】ここで、酸濃度は、10～500g/lの範囲内で使用可能であり、50～200g/lの範囲内にあることが好ましい。さらに好ましくは、75～125g/lの範囲内である。

【0013】酸濃度は、10g/l以下であると、銅の溶解量を減少させ、また溶解速度を抑制させるために好ましくない。一方、酸濃度は、500g/l以上であると、銅の溶解度を低減させる上、酸のミスト（揮発性ガス）を発生させて作業環境を悪化させるため、好ましくない。なお、酸のミストは、電解処理にて飛散し易くなるため、前述した範囲内に酸濃度を調整して抑制することが好ましい。

【0014】銅塩は、種々のものが使用可能である。例えば、無機酸として硫酸を使用するときには硫酸銅が使用可能であり、有機酸としてメタンスルホン酸を使用するときにはメタンスルホン酸銅及び硫酸銅等が使用可能である。なお、銅塩は酸溶液中の無機酸又は有機酸の銅塩が好ましい。

【0015】具体的な銅塩としては、アルカンスルホン酸の銅塩、アルカノールスルホン酸の銅塩、硝酸銅、塩化銅、ギ酸銅、酢酸銅等が使用可能である。銅塩の濃度としては、10～300g/l以下の範囲内が使用可能であり、好ましくは30～100g/lの範囲内であり、より好ましくは60～80g/lの範囲内である。理由は、銅塩の濃度が、10g/lよりも低いとミストの発生を抑制できず、300g/lを越えると銅の溶解度を低減させて酸溶液中に銅を析出させ易くなるからである。

【0016】電解処理中は、連続ろ過を実行する方が、酸溶液中に生じた微粒子や浮遊固形物を除去する観点から好ましい。ろ過のカートリッジは、網目が0.5～10μmの範囲内にあるメッシュが使用可能である。ろ過速度は1～5[ターンオーバー/Hr]程度の範囲内がより有効である。

【0017】また、酸溶液は、陰極における銅の析出を防止するための添加剤を含有することが好ましい。添加剤としては、例えば0.1～10g/lのスルホニウムアルカンスルホネートと、0.1～50g/lのブルロニック系界面活性剤と、0.1～50g/lのカチオン系界面活性剤とからなる混合物が使用可能である。また添加剤としては、スルホニウムアルカンスルホネート、ブルロニック系界面活性剤及びポリアミンからなるカバーグリームJHT、カバーグリーム125又はカバーグリーム200.1（いずれも商品名；日本リーローナル（株）製）等の市販品を用いてもよい。

【0018】以上のような酸溶液は、むら等のない良好な状態で電解粗化を実行する観点から、温度が15～50℃の範囲内にあることが好ましい。さらに、20～35℃の範囲内は、析出を防止するための有機添加剤の効果が高いことから、溶解した銅を薄膜として回収す

る際の回収効率を向上させるので、より好ましい。

【0019】次に、陰極材料としては、同様に陰極に析出した銅の回収効率を向上させる観点から、ステンレス板又は銅板が好ましい。陰極がステンレス板であるとき、析出した銅を剥離して箔状の銅として使用可能である。

【0020】電源は、汎用の直流電源で十分に実現可能であり、他にはパルス電源又はPR電源等としてもよい。また、電源は直流に限らず、例えば電流反転電解用の機能を有し、従来のPR電源より高速で極性変換させる構造としてもよい。

【0021】電流密度としては、0.5～10A/dm<sup>2</sup>の範囲内で使用可能であり、最も好ましくは1～3A/dm<sup>2</sup>の範囲内である。また、電流密度は、噴流装置等を用いた酸溶液の攪拌により、20A/dm<sup>2</sup>程度まで使用可能となっている。ここで、高い電流密度の場合、例えば500～1000(l/min)程度の噴流速度が目安となっている。また、このような酸溶液の攪拌は、電解処理の均一化並びに陰極における銅の析出の均一化の観点から好ましい。具体的にはエア攪拌が好ましく、エア攪拌のエア量は0.5～3(l/min)程度が好ましい。

（作用）従って、請求項1に対応する発明は以上のような手段を講じたことにより、銅系金属材料の表面を電解処理により粗化してエッチングレジストとの密着性を向上させるので、レジストと銅系金属材料表面との十分な密着性を有し、且つ滑らかな配線端部をもつ微細パターンを形成することができる。

【0022】また、請求項2に対応する発明は、請求項1に対応する作用に加え、酸溶液中への銅塩の添加により、溶液の電気伝導性を向上させ、電流効率を向上させるので、電解によるミストの発生を抑制できると共に、高い電流密度でも電解処理を実行することができる。

【0023】さらに、請求項3に対応する発明は、酸溶液中に少なくとも硫酸及び硫酸銅を含むので、請求項1に対応する作用を容易かつ確実に奏することができる。同様に、請求項4に対応する発明は、酸溶液中に少なくともメタンスルホン酸及び硫酸銅を含むので、請求項1に対応する作用を容易かつ確実に奏することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の各実施例1～4について各比較例1、2と比較しながら説明する。各実施例1～4は、電解処理により表面を粗化してレジストとの密着性を向上させて形成したプリント基板である。各比較例1、2は、電解処理の無い表面粗化処理のためにレジストとの密着性が低い状態で形成されたプリント基板である。具体的には、各実施例1～4及び各比較例1、2は、夫々0.5mmガラスエポキシ樹脂の表裏に1/2オンスの電解銅箔のラミネートされた基板30dm<sup>2</sup>が次に示す条件にて夫々形成されている。



## (実施例1~4: 電解処理による粗化処理)

電流 60 A  
 浴温 25℃  
 時間 2分  
 陽極 試料  
 陰極 ステンレス板  
 陰極面積 60 dm<sup>2</sup> (30 dm<sup>2</sup> 2枚)  
 電解液組成 夫々以下の通り

## (実施例1の電解液組成)

メタンスルホン酸 100 ml/l  
 硫酸銅 75 g/l  
 塩素イオン 50 ppm  
 浴量 300 l

## (実施例2の電解液組成)

硫酸 100 ml/l

## (実施例3の電解液組成)

硫酸 100 ml/l  
 硫酸銅 75 g/l  
 塩素 50 ppm

## (実施例4の電解液組成)

硫酸 100 ml/l  
 硫酸銅 75 g/l  
 塩素 50 ppm  
 カバグリームJHT 2 ml/l

なお、実施例3、4にて添加した塩素は、銅の溶解促進と有機添加剤の作用との補助剤であり、適宜省略可能である。

## (比較例1, 2: 電解処理無しの粗化処理)

浴温 25℃  
 時間 2分  
 化学粗化液組成 夫々以下の通り

## (比較例1の化学粗化液組成)

過硫酸ナトリウム 150 g/l  
 硫酸 10 ml/l

## (比較例2の化学粗化液組成)

硫酸 100 g/l  
 過酸化水素水(35%) 50 ml/l  
 添加剤 若干

以上のような粗化処理後、各実施例1~4及び各比較例1, 2の基板は、十分水洗され、乾燥される。しかる後、各基板は、表面の電解銅箔に40μm厚のドライフィルム(エッチングレジスト)が貼着され、露光、現像されて所定の回路パターンを反転させたレジストパターンが電解銅箔上に形成される。さらに、基板では、アルカリエッチング液を用いたエッチングにより、レジスト間から露出した電解銅箔がエッチング除去され、もって、パターン幅50μm、スペース50μmの回路パターンが形成された。

(評価) 全ての実施例1~4においては、銅箔表面とドライフィルムとの密着性は極めて良好であり、エッチ

ング残り等も視認されず、回路パターンが滑らかでシャープな配線端部(エッジ)形状を有していた。

【0025】一方、各比較例1, 2では、銅箔表面とドライフィルムとの間で一部にドライフィルムの剥離が生じ、銅箔表面が僅かにエッチングされたため、回路パターンの配線端部に不規則な損傷が観察された。

【0026】上述したように各実施例1~4によれば、従来並びに各比較例1, 2とは異なり、電解銅箔の表面を電解処理により粗化してエッチングレジストとの密着性を向上させるので、レジストと銅系金属材料表面との十分な密着性を容易に得ることができ、且つ滑らかな配線端部をもつ微細パターンを形成することができる。

【0027】詳しくは、各実施例1~4は、電解銅箔の表面を電解処理により粗化したので、レジストとの密着性を向上させる程度には表面を粗化させるが、例えばバフ研磨のような機械研磨等とは異なり、製品の品質を低下させる程には粗化させない。すなわち、各実施例1~4の電解処理によれば、銅系金属材料の表面を最適な程度に粗化させることができる。

20 【0028】また、各実施例1~4は、従来とは異なり、電解銅箔(銅系金属材料)とレジストとの間には何も介在させないので、レジストとの密着性に優れており、高精度な微細パターンを容易に形成することができる。なお、各実施例1~4の効果は一層基板でも多層基板でも同様であることは言うまでもない。

【0029】さらに、各実施例1~4は、電解処理を用いたことにより、処理条件の管理が容易であり、ひいてはプリント基板等の製品の品質の維持又は最適化を図ることができる。

30 【0030】また、電解処理によって浴中に溶解された銅は、簡易な方法で回収できるため、銅の有効利用を図ることができる。さらに、酸溶液の浴ライフ(寿命)が長くなるので、廃液量を低減でき、環境面への影響も低減でき、ランニングコストを大幅に低下させることができる。

【0031】また、各実施例1~4は、酸濃度が50~200g/lの範囲内にることにより、銅の溶解量及び溶解速度が適切に調整されてエッチング表面の品質を向上でき、また、ミストの発生が抑制されているので、作業環境の悪化を阻止することができる。

40 【0032】さらに、各実施例1~4は、電流密度が1~3A/dm<sup>2</sup>の範囲内にることにより、適切な条件で電解処理を実行できるので、エッチング表面の品質向上を期待することができる。

【0033】また、各実施例1~4は、酸溶液の温度が20~35℃の範囲内にることにより、むら等がない良好な状態で電解粗化を実行でき、さらに実施例4では、添加剤の効果を上向きさせて溶解された銅の回収効率を上向きさせることができる。

50 【0034】さらに、各実施例1~4は、陰極をステン

レス板としたことにより、析出した銅を剥離して箔状の銅として用いることができる。さらに、各実施例1, 3~4は、銅塩の濃度が60~80 g/lの範囲内にあることにより、前述した酸濃度の調整と同様に、エッチング表面の品質向上と作業環境の悪化阻止とを図ることができる。

【0035】また、実施例1は酸溶液にメタンスルホン酸及び硫酸銅を含んでおり、実施例3, 4も酸溶液に硫酸及び硫酸銅を含んでいるので、夫々同様に、上述した効果を容易且つ確実に奏することができる。

【0036】また、実施例4は、酸溶液中に添加剤を含んでいるため、陰極における銅の析出むらを防止することができる。

(他の実施例) 上記各実施例では、無機酸又は有機酸のいずれかを酸溶液に用いた場合を説明したが、これに限らず、無機酸及び有機酸の双方を酸溶液に用いて電解処理を実行しても、本発明を同様に実施して同様の効果を得ることができる。その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施できる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、銅系金属材料の表面を電解処理により粗化してエッチングレジストとの密着性を向上させるので、レジストと銅系金属材料表面との十分な密着性を有し、且つ滑らかな配線端部をもつ微細パターンを形成できる銅系金属材料のエッチング方法を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 三夫  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 清田 優  
埼玉県大宮市吉野町2-269-4 日本リーロナール株式会社内  
(72)発明者 田中 好夫  
埼玉県大宮市吉野町2-3-1 メルテックス株式会社内